

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/006723 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: D01F 6/46, 6/94, 6/76, 9/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06996

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-209742 2001 年 7 月 10 日 (10.07.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): カルプ工業株式会社 (CALP CORPORATION) [JP/JP]; 〒101-0024 東京都千代田区神田和泉町 1 番地 2 7 7 Tokyo (JP). 群栄化学工業株式会社 (GUN EI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒370-0032 群馬県高崎市宿大類町 7 0 0 番地 Gunma (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安田 浩 (YASUDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 6 6 0 番地 Chiba (JP). 伊藤 元好 (ITO, Motoyoshi)

[JP/JP]; 〒370-0032 群馬県高崎市宿大類町 7 0 0 番地 群栄化学工業株式会社内 Gunma (JP). 入沢 正夫 (IRISAWA, Masao) [JP/JP]; 〒370-0032 群馬県高崎市宿大類町 7 0 0 番地 群栄化学工業株式会社内 Gunma (JP). 大谷 朝男 (OYA, Asao) [JP/JP]; 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1 丁目 5 番地 1 号 群馬大学工学部内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITIONS FOR COMPOSITE FIBER

(54) 発明の名称: 複合繊維用樹脂組成物



(57) Abstract: A resin composition for composite fibers which comprises 10 to 50 wt.% phenolic resin and 90 to 50 wt.% polypropylene having an MI of 10 to 100 g/10 min as measured at 230°C under a load of 21.18 N; or a resin composition for composite fibers which comprises 10 to 50 wt.% phenolic resin and 90 to 50 wt.% polyethylene having a density of 0.940 g/cm<sup>3</sup> or higher and an MI of 10 to 30 g/10 min. The resin compositions are for obtaining composite fibers suitable for use as a precursor for ultrafine carbon fibers. By carbonizing the composite fibers obtained, ultrafine carbon fibers having an average fiber diameter of 0.5 μm or smaller can be easily produced.





---

(57) 要約:

フェノール樹脂 10～50 質量%および温度 230℃、荷重 21.18 N の条件で測定した M I が 10～100 g / 10 分のポリプロピレン 90～50 質量%からなる複合繊維用樹脂組成物、あるいはフェノール樹脂 10～50 質量%および密度 0.940 g / c m<sup>3</sup>以上、M I が 10～30 g / 10 分のポリエチレン 90～50 質量%からなる複合繊維用樹脂組成物は、極細炭素繊維の前駆体として好適な複合繊維を得るための樹脂組成物であり、得られた複合繊維を炭素化することにより、平均繊維径が 0.5 μ m 以下の極細炭素繊維を容易に製造することができる。

## 明 細 書

### 複合繊維用樹脂組成物

#### 技術分野

本発明は、複合繊維用樹脂組成物、この樹脂組成物からなる複合繊維、この複合繊維を炭素化してなる極細炭素繊維、この炭素繊維を賦活処理してなる極細活性炭素繊維に、およびこれらの繊維の賦形物に関するものである。

#### 背景技術

フェノール樹脂繊維を炭素化して得られるフェノール系炭素繊維およびこれを賦活処理して得られる活性炭素繊維は、耐熱性、耐薬品性、導電性等に優れており、複合材料用充填材、断熱材、シール材、自動車用キャニスター、排煙脱硫吸着材、ダイオキシン吸着材、電荷二重層キャパシタ用、リチウム電池用、電荷二重層コンデンサー用および燃料電池用の電極材料、セパレーターなどの幅広い分野で利用され、また、さらなる利用が期待されている。

このような炭素繊維のさらなる性能向上のための方法のひとつとして、繊維の極細化がある。極細炭素繊維の応用展開として電極材料を考えた場合、単位重量あたりの表面積（比表面積）が大きい極細炭素繊維をさらに賦活して極細活性炭素繊維とすることにより、より性能の高い材料として期待できる。また、極細炭素繊維の応用展開として複合材料用充填材を考えた場合、単に高剛性の複合材料を得ることができるばかりではなく、薄肉成形品に対応可能な高剛性材料として応用ができ、また、導電経路が多く形成されるので高

導電性材料を得ることができる。

フェノール樹脂極細炭素繊維を製造するためには、極細のフェノール樹脂繊維を作る必要がある。従来の熔融紡糸の技術を用いて極細のフェノール樹脂繊維を作る方法としては、紡糸口金における樹脂の吐出口を小径にし、紡糸速度を上げてフェノール樹脂繊維を熔融紡糸する方法、フェノール樹脂と他の樹脂とを特殊な口金から押出して海島型複合繊維を熔融紡糸し、その海成分の樹脂のみを機械的に除去するか、または溶剤等を用いて除去し、島成分のフェノール樹脂のみを取り出す方法などが挙げられる。そしてこれらの前駆体繊維を炭素化することにより極細の炭素繊維が製造される。

しかしながら、フェノール樹脂繊維の原料となるフェノール樹脂は、非晶性樹脂であり、また重合度が低いため、紡糸は難しい。また、得られるフェノール樹脂繊維は、強度、伸度が不十分であり、極めて脆いという問題を有していた。そのため、小径の紡糸口金を用い、紡糸速度を上げる方法では、極端に生産性が落ちてしまうという問題があった。また、吐出されたフェノール樹脂が紡糸口金に非常に近い位置で冷却固化されてしまうため、紡糸時の延伸効果がほとんど期待できず、その繊維径は $12\mu\text{m}$ 程度が限界であった。また、フェノール樹脂が脆いため、紡糸後に延伸処理ができず、延伸によるフェノール樹脂繊維の細繊維化は事実上不可能であった。また、特殊な口金を使用する場合には、口金の形状が極めて複雑になるため、生産性が格段に落ち、また、繊維径 $10\mu\text{m}$ 以下のフェノール樹脂繊維を得ることは不可能であった。さらに、海成分を溶剤等で除去する方法の場合、多量の溶剤を必要とするため、作業環境を著しく悪化させるという問題があった。

フェノール系極細炭素繊維を得る方法は、特開平2001-73

226号公報などにおいて提案されているが、単にフェノール樹脂とポリエチレン樹脂との複合化を行なった場合、最終的に得られる極細炭素繊維が縮れてしまったり、繊維同士が融着してしまうという問題がある。

### 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、極細炭素繊維の前駆体として好適な複合繊維を得るための樹脂組成物、この複合繊維を炭素化することにより得られる極細炭素繊維、この炭素繊維を賦活することにより得られる極細活性炭素繊維、およびこれらの繊維を賦形してなる賦形物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、フェノール樹脂と、特定のポリプロピレンまたは特定のポリエチレンとを特定の割合で配合した樹脂組成物は、複合繊維用樹脂組成物として好適であり、この樹脂組成物を紡糸することによる得られる複合繊維は、極細炭素繊維の前駆体として好適であり、この複合繊維を炭素化することにより平均繊維径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の極細炭素繊維が得られ、この極細炭素繊維を賦活処理することにより極細活性炭素繊維が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、フェノール樹脂10～50質量%および温度230℃、荷重21.18Nの条件で測定したMI（メルトインデックス）が10～100g/10分のポリプロピレン90～50質量%からなる複合繊維用樹脂組成物、フェノール樹脂10～50質量%および密度 $0.940\text{g/cm}^3$ 以上、温度190℃、荷重21.18Nの条件で測定したMI（メルトインデックス）が10～

30 g / 10 分のポリエチレン 90 ~ 50 質量% からなる複合繊維用樹脂組成物、これらの樹脂組成物を紡糸することにより得られる平均繊維径が 5 ~ 100  $\mu\text{m}$  の複合繊維、この複合繊維を炭素化することにより得られる平均繊維径が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の極細炭素繊維、この極細炭素繊維を賦活処理することにより得られる極細活性炭素繊維を提供するものである。また、本発明は、これらの繊維を賦形してなる賦形物をも提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 におけるフェノール系極細炭素繊維の集合体の 1000 倍の電子顕微鏡写真である。

図 2 は、実施例 1 におけるフェノール系極細炭素繊維の集合体の 5000 倍の電子顕微鏡写真である。

図 3 は、比較例 1 におけるフェノール系炭素繊維の集合体の 1000 倍の電子顕微鏡写真である。

図 4 は、比較例 1 におけるフェノール系炭素繊維の集合体の 5000 倍の電子顕微鏡写真である。

図 5 は、比較例 2 におけるフェノール系極細炭素繊維の集合体の 1000 倍の電子顕微鏡写真である。

図 6 は、比較例 2 におけるフェノール系極細炭素繊維の集合体の 5000 倍の電子顕微鏡写真である

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いるフェノール樹脂とは、フェノール類とアルデヒド類とを反応触媒の存在下に縮合重合反応させて得られるものである。フェノール類としては、例えば、

フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、ビスフェノール-A、2,3-キシレノール、3,5-キシレノール、*p*-ターシャリブチルフェノール、レゾルシノール等が挙げられる。アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられる。

アルデヒド類とフェノール類のモル比は、特に限定はされないが、好ましくは0.6 : 1 ~ 0.86 : 1である。反応触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸、クエン酸、酒石酸等のオキシカルボン酸、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物等が挙げられる。

本発明で用いるフェノール樹脂は、線状分子のものに限定されず、一部枝状分子のものでもよい。また、その組成は、単一のフェノール樹脂からなるものでも、2成分以上を任意の割合で混合したものでもよい。フェノール樹脂の分子量も特に限定はされないが、熔融紡糸に適切な温度範囲で可融であり、熔融紡糸に適切な粘度範囲を有するためには、その平均分子量は500 ~ 50,000の範囲にあることが好ましい。フェノール樹脂の軟化点は特に限定されるものではないが、好ましくは90℃以上であり、特に好ましくは120 ~ 130℃である。本発明においては、軟化点が90℃以上のノボラック型フェノール樹脂が好ましい。

本発明で用いるポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレンおよびランダムポリプロピレンが挙げられる。

ここで、ホモポリプロピレンとはプロピレン単独を重合した樹脂であり、ブロックポリプロピレンおよびランダムポリプロピレンは、

プロピレンと他のコモノマーとの共重合体であり、他のコモノマーとしては、エチレン、炭素数4～6のオレフィン（1-ブテン，1-ペンテン，1-ヘキセン等）を使用することができる。

また、ポリエチレンとしては、高压法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。

エチレンと共重合される $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル等の（メタ）アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

本発明においては、温度230℃、荷重21.18Nの条件で測定したMI（メルトインデックス）が10～100g/10分のポリプロピレン、密度0.940以上、温度190℃、荷重21.18Nの条件で測定したMI（メルトインデックス）が10～30g/10分のポリエチレンを用いる。

ポリプロピレンのMIが10g/10分未満であると、後述する複合繊維を作製する際に、海島構造におけるフェノール樹脂の島が良好に形成されないため、紡糸性などが著しく低下する。また、MIが100g/10分を超えると、フェノール樹脂との海島構造が不均一となるため、紡糸性が著しく低下し、安定した繊維化ができない。

また、ポリエチレンを用いる場合、その密度が $0.940\text{ g/cm}^3$ 未満であると、複合繊維を炭素化する工程において炭素繊維が縮れてしまう。ポリエチレンの密度は、好ましくは $0.940\sim0.968\text{ g/cm}^3$ である。ポリエチレンのMIが $10\text{ g/10分}$ 未満であると、複合繊維を紡糸する際に繊維が切れてしまい、良好な紡糸を行なうことが困難となる。また、ポリエチレンのMIが $30\text{ g/10分}$ を超えると、フェノール樹脂とポリエチレンの相分離が発生するため、繊維が切れてしまい、良好な紡糸を行なうことが困難となる。

本発明において、フェノール樹脂と、ポリプロピレンまたはポリエチレンの混合比率は、フェノール樹脂 $10\sim50$ 質量%、ポリプロピレンまたはポリエチレンが $90\sim50$ 質量%であるが、好ましくはフェノール樹脂が $10\sim30$ 質量%、ポリプロピレンまたはポリエチレンが $90\sim70$ 質量%である。フェノール樹脂が $10$ 質量%未満では、十分なフェノール系極細炭素繊維得られず、フェノール樹脂が $50$ 質量%を超えると、良好な海島構造を得ることができなくなるため、紡糸性が低下したり、炭素化により得られる炭素繊維の構造が不均一となる。

本発明の複合繊維用樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料などが挙げられる。

本発明の複合繊維用樹脂組成物は、フェノール樹脂と、ポリプロピレンまたはポリエチレンとを公知の方法により、混合し、混練することにより得ることができる。混練装置としては、公知のものをを用いることができ、例えば、押出機型混練機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、高速二軸連続ミキサーなどが挙げられる。フ

フェノール樹脂と、ポリプロピレンまたはポリエチレンの混練時間は、樹脂の量やフェノール樹脂と、ポリプロピレンまたはポリエチレンの混合比率、島成分であるフェノール樹脂の目的とする繊維径によって適宜選択され、特に限定はされない。

フェノール樹脂と、ポリプロピレンまたはポリエチレンの混練温度は、特に限定はされないが、好ましくは180～280℃の範囲であり、より好ましくは200～260℃の範囲である。

このようにして得られた樹脂組成物を溶融状態で紡糸口金から押出して溶融紡糸することにより、海成分がポリオレフィン樹脂であり、島成分がフェノール樹脂である、海島型の複合繊維を得ることができる。さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化処理することにより、硬化処理された複合繊維を得ることができる。ついで、この硬化処理された複合繊維を、不活性雰囲気下で炭素化し、フェノール系極細炭素繊維を得る。この極細炭素繊維を賦活処理することにより、極細活性炭素化繊維を得ることができる。本発明において、フェノール系極細炭素繊維は、複合繊維を単に炭素化することにより得ることができるので、作業環境も著しく改善され、容易に製造することができる。

溶融紡糸時の温度は、特に限定はされないが、好ましくは150～300℃の範囲であり、より好ましくは160～250℃の範囲である。紡糸口金の孔径は、目的とする複合繊維の繊維径によって適宜選択され、特に限定はされないが、好ましくは0.1～5.0 mm、より好ましくは0.2～4.0 mmである。溶融方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、押出機方式、メルター方式などが挙げられる。加熱方法も、電熱方式、蒸気加熱方式、熱媒加熱方式のいずれの方法も可能である。紡糸速度は、特に限定はされない

が、好ましくは50～6,000 m/分、より好ましくは200～4,000 m/分である。溶融紡糸は、フェノール樹脂とポリエチレンを溶融混練し、これを溶融状態のまま直接紡糸してもよく、フェノール樹脂とポリエチレンを混練し、一旦ペレット化した後、ペレットを溶融紡糸してもよい。

フェノール樹脂の硬化処理は、公知の方法で行われ、例えば、架橋触媒の存在下、アルデヒド類でフェノール樹脂を硬化させる方法などが挙げられる。架橋触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒、アンモニア、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム等の塩基性触媒が挙げられる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。

硬化処理時における反応条件は、架橋触媒およびアルデヒド類の種類、使用量、反応方法等により適宜選択され、例えば、架橋触媒として塩酸、アルデヒド類としてホルムアルデヒドを用いる場合、塩酸5～20質量%、ホルムアルデヒド5～20質量%の水溶液を用い、60～110℃で、3～30時間処理する。

このようにして、平均繊維径が5～100  $\mu\text{m}$ の複合繊維を得ることができる。このような複合繊維を炭素化することにより、平均繊維径が0.5  $\mu\text{m}$ 以下の極細炭素繊維を得ることができる。

複合繊維の炭素化は、公知の方法で行われる。炭素化で使用される不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。炭素化の温度は、好ましくは600～1,200℃の範囲、より好ましくは800～1,000℃の範囲である。極細炭素繊維の賦活は、極細炭素繊維を水蒸気によるガス化反応に供することにより行なうことが

できる。

本発明の複合繊維、極細炭素繊維および極細活性炭素繊維の賦形物としては、チョップドストランド、不織布、クロス、フェルト、ペーパー、長繊維などを挙げることができ、これらは公知の方法で製造することができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。本実施例における各繊維の物性の測定方法は以下の通りである。

#### (1) 繊維径

日本電子社製の走査型電子顕微鏡 J S M - T 2 2 0 A を使用して写真撮影を行い電子顕微鏡写真に基づいて繊維径を測定した。

#### (2) 比表面積

日本ベル社製のベルソープ 2 8 S A を使用して測定した。

#### [実施例 1]

フェノール 1, 0 0 0 g、3 7 質量%ホルマリン 7 3 3. 2 g、シュウ酸 5 g を攪拌機、還流冷却器を備えた反応容器に仕込み、4 0 分間で 1 0 0 ℃ に昇温し、その後この温度を 4 時間保持した。2 0 0 ℃ まで加熱して減圧脱水濃縮した後、冷却することにより、軟化点 1 2 5 ℃ のノボラック型フェノール樹脂 1 0 1 0 g を得た。同様の操作を 3 回繰り返して得たフェノール樹脂の粉末と、2 3 0 ℃、荷重 2 1. 1 8 N において測定した M I が 6 0 g / 1 0 分のポリプロピレン（出光石油化学社製、Y - 6 0 0 5 G M）を質量比で 3 0 : 7 0 となるように混合した。この混合樹脂 2 0 0 0 g を、池貝鉄工製の混練 P C M 3 0 同方向二軸押出し機を用いて 2 3 0 ℃ で混練し、複合樹脂ペレットを得た。

次に、得られた複合樹脂をノズル温度 1 7 0 ℃ で溶融紡糸し、海

島型の未硬化複合繊維を得た。得られた未硬化複合繊維を塩酸－ホルムアルデヒド水溶液（塩酸 18 質量％、ホルムアルデヒド 10 質量％）中に 96℃で、24 時間浸漬し、硬化繊維を得た。次に、この硬化繊維を、窒素気流中、600℃、10 分の条件で炭素化し、海成分のポリプロピレンを除去して、フェノール系極細炭素繊維を得た。得られたフェノール系極細炭素繊維を、水蒸気を用いて 900℃、5 分の条件で賦活処理し、極細活性炭素繊維を得た。これらの極細炭素繊維および極細活性炭素繊維について、上記の方法により繊維径および比表面積を測定した。結果を表 1 に示す。

得られたフェノール系極細炭素繊維の電子顕微鏡写真を図 1 および図 2 に示す。図 1 は 1000 倍の電子顕微鏡写真、図 2 は 5000 倍の電子顕微鏡写真である。この電子顕微鏡写真から、ポリプロピレン（海部分）が熱によって消失し、繊維軸方向に長く延びる多数の極細炭素繊維（平均繊維径  $0.2 \mu\text{m}$ ）が個々独立した状態で形成されていることが確認された。また、極細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が  $2020 \text{ m}^2 / \text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

#### [実施例 2]

実施例 1 において、MI が  $60 \text{ g} / 10$  分のポリプロピレンを、230℃、荷重 21.18 N において測定した MI が  $20 \text{ g} / 10$  分のポリプロピレン（出光石油化学社製、Y-2000 GV）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、平均繊維径が  $30 \mu\text{m}$  の硬化複合繊維を得た。実施例 1 と同様にして、得られた複合繊維を炭素化して炭素繊維を得、この炭素繊維を賦活処理して活性炭素繊維を得た。これらについての測定結果を表 1 に示す。

電子顕微鏡写真により、極細炭素繊維（平均繊維径  $0.2 \mu\text{m}$ ）が

個々に独立した状態で形成されていることが確認された。また、極細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が  $2050 \text{ m}^2 / \text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

#### [実施例 3]

実施例 1 において、MI が  $60 \text{ g} / 10$  分のポリプロピレンを、 $230^\circ\text{C}$ 、荷重  $21.18 \text{ N}$  において測定した MI が  $10 \text{ g} / 10$  分のポリプロピレン（出光石油化学社製、Y-900GV）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、平均繊維径が  $30 \mu\text{m}$  の硬化複合繊維を得た。実施例 1 と同様にして、得られた複合繊維を炭素化して炭素繊維を得、この炭素繊維を賦活処理して活性炭素繊維を得た。これらについての測定結果を表 1 に示す。

電子顕微鏡写真により、極細炭素繊維（平均繊維径  $0.2 \mu\text{m}$ ）が個々に独立した状態で形成されていることが確認された。また、極細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が  $1970 \text{ m}^2 / \text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

#### [実施例 4]

実施例 1 において、MI が  $60 \text{ g} / 10$  分のポリプロピレンを、密度  $0.963 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $190^\circ\text{C}$ 、荷重  $21.18 \text{ N}$  において測定した MI が  $14 \text{ g} / 10$  分のポリエチレン（出光石油化学社製、110Y）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、平均繊維径が  $30 \mu\text{m}$  の硬化複合繊維を得た。実施例 1 と同様にして、得られた複合繊維を炭素化して炭素繊維を得、この炭素繊維を賦活処理して活性炭素繊維を得た。これらについての測定結果を表 1 に示す。

電子顕微鏡写真により、極細炭素繊維（平均繊維径  $0.2 \mu\text{m}$ ）が個々に独立した状態で形成されていることが確認された。また、極細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が  $2030$

$\text{m}^2 / \text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

[実施例 5]

実施例 1 において、M I が  $60 \text{ g} / 10$  分のポリプロピレンを、密度  $0.964 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $190^\circ\text{C}$ 、荷重  $21.18 \text{ N}$  において測定した M I が  $23 \text{ g} / 10$  分のポリエチレン（出光石油化学社製、 $120 \text{ YK}$ ）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、平均繊維径が  $30 \mu\text{m}$  の硬化複合繊維を得た。実施例 1 と同様にして、得られた複合繊維を炭素化して炭素繊維を得、この炭素繊維を賦活処理して活性炭素繊維を得た。これらについての測定結果を表 1 に示す。

電子顕微鏡写真により、極細炭素繊維（平均繊維径  $0.2 \mu\text{m}$ ）が個々に独立した状態で形成されていることが確認された。また、極細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が  $1990 \text{ m}^2 / \text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

[実施例 6]

実施例 1 において、M I が  $60 \text{ g} / 10$  分のポリプロピレンを、密度  $0.940 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $190^\circ\text{C}$ 、荷重  $21.18 \text{ N}$  において測定した M I が  $20 \text{ g} / 10$  分のポリエチレン（出光石油化学社製、 $2074 \text{ G}$ ）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、平均繊維径が  $30 \mu\text{m}$  の硬化複合繊維を得た。実施例 1 と同様にして、得られた複合繊維を炭素化して炭素繊維を得、この炭素繊維を賦活処理して活性炭素繊維を得た。これらについての測定結果を表 1 に示す。

電子顕微鏡写真により、極細炭素繊維（平均繊維径  $0.2 \mu\text{m}$ ）が個々に独立した状態で形成されていることが確認された。また、極細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が  $2070 \text{ m}^2 / \text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

表 1

配合成分（質量部）	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
PP (Y-6005GM)	70					
PP (Y-2000GV)		70				
PP (Y-900GV)			70			
PE (110Y)				70		
PE (120YK)					70	
PE (2074G)						70
フェノール樹脂	30	30	30	30	30	30
複合繊維径（ $\mu\text{m}$ ）	30	30	30	30	30	30
炭素繊維径（ $\mu\text{m}$ ）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
活性炭素化後の比 表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）	2020	2050	1970	2030	1990	2070
融着、縮れなどの 状態	融着 なし	融着 なし	融着 なし	融着 なし	融着 なし	融着 なし
判定	○	○	○	○	○	○

## 〔比較例 1〕

実施例 1 で合成したフェノール樹脂を、ノズル温度 150℃ で溶融紡糸し、フェノール繊維の原織を得た。さらに得られた原織を塩酸－ホルムアルデヒド水溶液（塩酸 18 質量％、ホルムアルデヒド 10 質量％）中に 96℃ で、24 時間浸漬し、硬化繊維を得た。次に、この硬化繊維を窒素気流中、900℃、30 分の条件で炭素化し、フェノール系炭素繊維を得た。得られたフェノール系炭素繊維を、水蒸気を用いて 900℃、5 分の条件で賦活処理し、活性炭素

繊維を得た。これらの炭素繊維および活性炭素繊維について、上記の方法により繊維径および比表面積を測定した。結果を表 2 に示す。得られたフェノール系炭素繊維の電子顕微鏡写真を図 3 および図 4 に示す。図 3 は 1 0 0 0 倍の電子顕微鏡写真、図 4 は 5 0 0 0 倍の電子顕微鏡写真である。得られたフェノール系炭素繊維は、平均繊維径 1 0  $\mu\text{m}$  であり、活性炭素繊維の比表面積は 5 0 0  $\text{m}^2 / \text{g}$  であった。

〔比較例 2〕

実施例 1 において、M I が 6 0  $\text{g} / 10$  分のポリプロピレンを、2 3 0  $^{\circ}\text{C}$ 、荷重 2 1. 1 8 N において測定した M I が 3 4  $\text{g} / 10$  分のポリプロピレン（出光石油化学社製、2 0 3 4 G）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、平均繊維径が 3 0  $\mu\text{m}$  の硬化複合繊維を得た。実施例 1 と同様にして、得られた複合繊維を炭素化して極細の炭素繊維を得、この炭素繊維を賦活処理して活性炭素繊維を得た。これらについての測定結果を表 2 に示す。

得られた極細炭素繊維の電子顕微鏡写真を図 5 および図 6 に示す。図 5 は 1 0 0 0 倍の電子顕微鏡写真、図 6 は 5 0 0 0 倍の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真により、極細炭素繊維（平均繊維径 0. 2  $\mu\text{m}$ ）が個々に独立した状態で形成されてはいるが、融着したり縮れたりしていることが確認された。また、極細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が 2 0 0 0  $\text{m}^2 / \text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

〔比較例 3〕

実施例 1 において、M I が 6 0  $\text{g} / 10$  分のポリプロピレンを、1 9 0  $^{\circ}\text{C}$ 、荷重 2 1. 1 8 N において測定した M I が 4. 7  $\text{g} / 10$  分のポリエチレン（出光石油化学社製、2 1 0 J Z）に変えた以外は

実施例 1 と同様にして、複合樹脂ペレットを得た。

次に、得られた複合樹脂をノズル温度 150℃で熔融紡糸を行なった。紡糸工程において、安定した押し出しを行なうことができず、繊維が切れたため良好な紡糸を行なうことができなかったが、平均繊維径 100  $\mu\text{m}$  の海島型の未硬化複合繊維を得ることはできた。実施例 1 と同様にして、得られた複合繊維を硬化し、炭素化して炭素繊維を得、この炭素繊維を賦活処理して活性炭素繊維を得た。これらについての測定結果を表 2 に示す。

電子顕微鏡写真により、極細炭素繊維（平均繊維径 0.3  $\mu\text{m}$ ）が個々に独立した状態で形成されていることが確認された。また、極細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が 1980  $\text{m}^2/\text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

#### [比較例 4]

実施例 1 において、MI が 60 g / 10 分のポリプロピレンを、230℃、荷重 21.18 N において測定した MI が 4.0 g / 10 分のポリプロピレン（出光石油化学社製、Y-400GP）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、複合樹脂ペレットを得た。

次に、得られた複合樹脂をノズル温度 170℃で熔融紡糸を行なった。紡糸工程において、安定した押し出しを行なうことができず、繊維が切れたため良好な紡糸を行なうことができなかったが、平均繊維径 100  $\mu\text{m}$  の海島型の未硬化複合繊維を得ることはできた。実施例 1 と同様にして、得られた複合繊維を硬化し、炭素化して炭素繊維を得、この炭素繊維を賦活処理して活性炭素繊維を得た。これらについての測定結果を表 2 に示す。

電子顕微鏡写真により、極細炭素繊維（平均繊維径 0.3  $\mu\text{m}$ ）が個々に独立した状態で形成されていることが確認された。また、極

細炭素繊維の賦活処理を行なうことにより、比表面積が  $2030 \text{ m}^2 / \text{g}$  の極細活性炭素繊維を得ることができた。

表 2

配合成分（質量部）	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
PE (2034G)		70		
PE (210JZ)			70	
PP (Y400GP)				70
フェノール樹脂	100	30	30	30
複合繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	—	30	100	100
炭素繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	10	0.2	0.3	0.3
紡糸性	良好	良好	不良	不良
活性炭素化後の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	500	2000	1980	2030
融着、縮れなどの状態	融着なし	融着あり 縮れあり	融着なし	融着なし
判定	×：繊維太い	×：融着縮れ	×：紡糸性不良	×：紡糸性不良

### 産業上の利用可能性

本発明の複合繊維用樹脂組成物から得られる複合繊維を炭素化することにより、平均繊維径が  $0.5 \mu\text{m}$  以下の極細炭素繊維を容易に製造することができる。

## 請求の範囲

1. フェノール樹脂 10～50 質量%および温度 230℃、荷重 21.18 N の条件で測定した M I（メルトインデックス）が 10～100 g / 10 分のポリプロピレン 90～50 質量%からなる複合繊維用樹脂組成物。
2. フェノール樹脂が、軟化点 90℃以上のノボラック型フェノール樹脂である請求の範囲第 1 項に記載の樹脂組成物。
3. 請求の範囲第 1 項に記載の樹脂組成物を紡糸することにより得られる平均繊維径が 5～100  $\mu$ m の複合繊維。
4. 請求の範囲第 3 項に記載の複合繊維を炭素化することにより得られる平均繊維径が 0.5  $\mu$ m 以下の極細炭素繊維。
5. 請求の範囲第 4 項に記載の極細炭素繊維を賦活処理することにより得られる極細活性炭素繊維。
6. 請求の範囲第 3 項～第 5 項のいずれかに記載の繊維を賦形してなる賦形物。
7. フェノール樹脂 10～50 質量%および密度 0.940 g /  $\text{cm}^3$  以上、温度 190℃、荷重 21.18 N の条件で測定した M I（メルトインデックス）が 10～30 g / 10 分のポリエチレン 90～50 質量%からなる複合繊維用樹脂組成物。

8. フェノール樹脂が、軟化点 90℃以上のノボラック型フェノール樹脂である請求の範囲第7項に記載の樹脂組成物。

9. 請求の範囲第7項に記載の樹脂組成物を紡糸することにより得られる平均繊維径が5～100  $\mu\text{m}$ の複合繊維。

10. 請求の範囲第9項に記載の複合繊維を炭素化することにより得られる平均繊維径が0.5  $\mu\text{m}$ 以下の極細炭素繊維。

11. 請求の範囲第10項に記載の極細炭素繊維を賦活処理することにより得られる極細活性炭素繊維。

12. 請求の範囲第9項～第11項のいずれかに記載の繊維を賦形してなる賦形物。

図 1

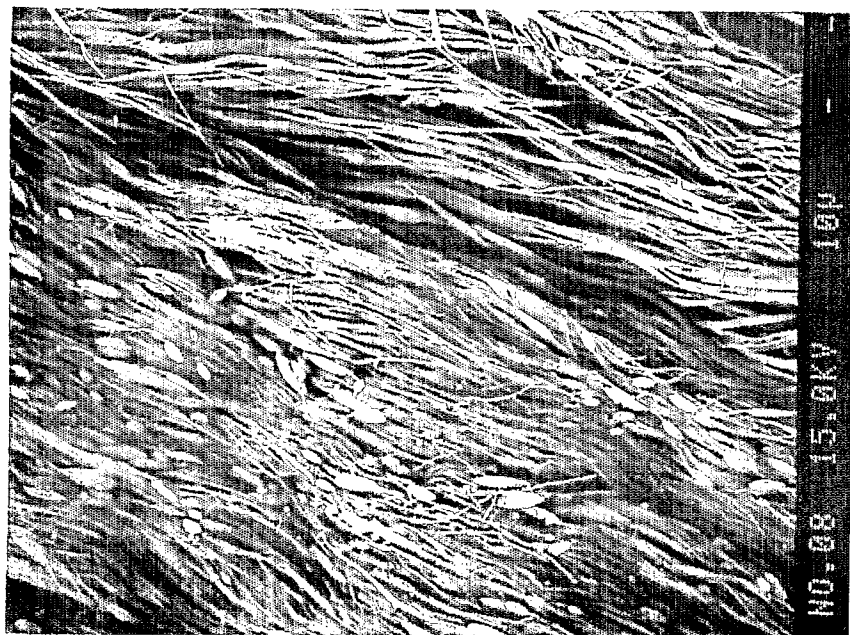


図 2



図 3

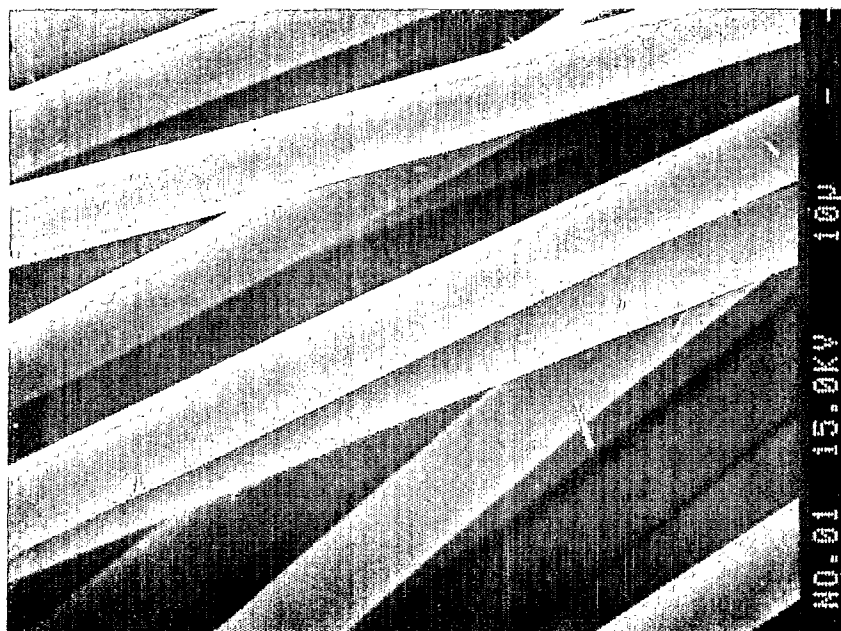


図 4

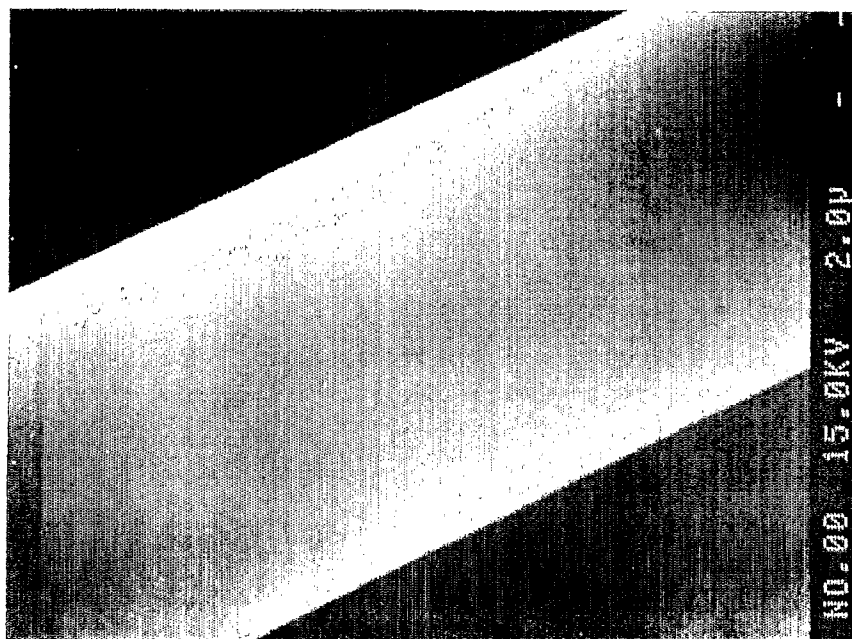


図 5

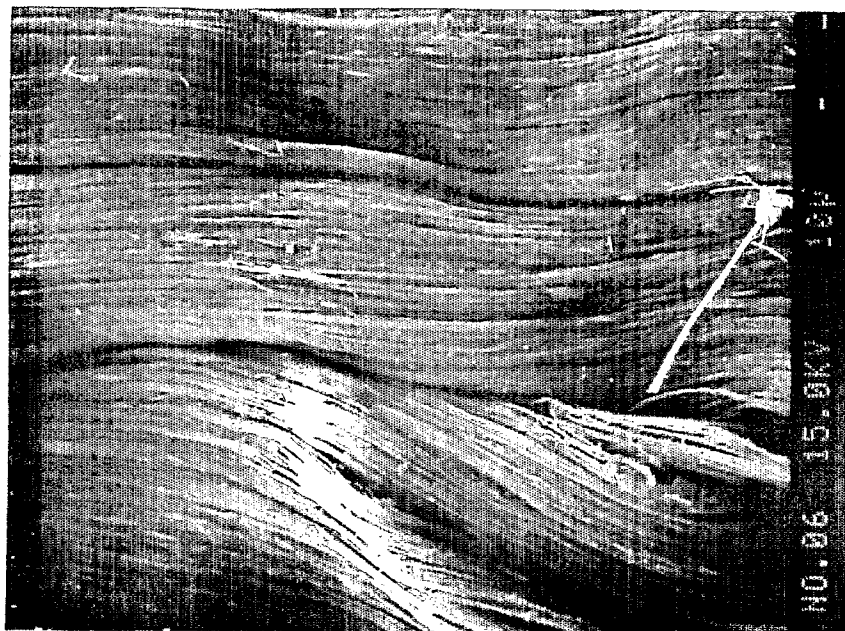


図 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06996

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> D01F6/46, D01F6/94, D01F6/76, D01F9/24										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> D01F6/46, D01F6/94, D01F6/76, D01F9/24										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 16%;">1926-1996</td> <td style="width: 33%;">Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 18%;">1994-2002</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2002</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2002</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)										
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
Y A	JP 2001-73226 A (Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; Par. No. [0011]; examples (Family: none)	7-12 1-6								
Y A	JP 2001-73230 A (Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; Par. No. [0011]; examples (Family: none)	7-12 1-6								
Y	JP 2000-64124 A (Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims; page 3, left column, lines 6 to 15, 34 to 48; examples (Family: none)	7-12								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           * Special categories of cited documents:            "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier document but published on or after the international filing date            "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 04 October, 2002 (04.10.02)		Date of mailing of the international search report 22 October, 2002 (22.10.02)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06996

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 47-23613 A (Kaneka Corp.), 13 October, 1972 (13.10.72), Claims; example 4 & GB 1376756 A	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D01F6/46, D01F6/94, D01F6/76, D01F9/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D01F6/46, D01F6/94, D01F6/76, D01F9/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-73226 A (群栄化学工業株式会社) 2001.03.21, 特許請求の範囲, 段落【0011】, 実施例 (ファミリーなし)	7-12 1-6
Y A	JP 2001-73230 A (群栄化学工業株式会社) 2001.03.21, 特許請求の範囲, 段落【0011】, 実施例 (ファミリーなし)	7-12 1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.10.02

国際調査報告の発送日

22.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか



4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 0 - 6 4 1 2 4 A (群栄化学工業株式会社) 2 0 0 0 . 0 2 . 2 9 , 特許請求の範囲, 第3頁左欄6行~15行, 34 行~48行, 実施例 (ファミリーなし)	7 - 1 2
A	J P 4 7 - 2 3 6 1 3 A (鐘淵紡績株式会社) 1 9 7 2 . 1 0 . 1 3 , 特許請求の範囲, 実施例4 & G B 1 3 7 6 7 5 6 A	1 - 1 2